

**Lithium based composite oxide particles for battery cathode, which are coated with one or more metal oxides****Patent number:** JP2003500318T**Publication date:** 2003-01-07**Inventor:****Applicant:****Classification:**

**- international:** C09C3/06; H01M4/48; H01M4/36; H01M4/50;  
H01M4/52; C09C3/06; H01M4/48; H01M4/36;  
H01M4/50; H01M4/52; (IPC1-7): C01G45/00;  
C01D15/00; C01G51/00; C01G53/00; H01M4/02;  
H01M4/58; H01M4/62; H01M10/40

**- european:** C09C3/06B; H01M4/48B2

**Application number:** JP20000619043T 20000425

**Priority number(s):** DE19991022522 19990515; WO2000EP03682  
20000425

**Also published as:**

WO0070694 (A1)  
EP1188196 (A1)  
DE19922522 (A1)  
CA2373756 (A1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP2003500318T

Abstract of corresponding document: **DE19922522**

Lithium-mixed oxide particles are coated with one or more metal oxides. An Independent claim is also included for the production of the lithium-mixed oxide particles coated with one or more metal oxides comprising: (a) suspending the particles in an organic solvent; (b) reacting the suspension with a solution of a hydrolyzable metal compound and a hydrolysis solution; (c) filtering off the coated particles; and (d) drying and optionally calcining.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(11)特許出願公表番号

(43)公表日 平成15年1月7日(2003. 1. 7)

最終頁に続く

1, Zn, Y, Ce, Sn, Ca, Si, Sr, Mg及びTiならびにこれらの混合物の酸化物又は混合酸化物が使用できる。電解質と電極材料との望ましくない反応を、前記金属酸化物でコーティングすることにより、顕著に妨げ得ることが認められた。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 粒子が1以上の金属酸化物で被覆されていることを特徴とするリチウム混合酸化物粒子。

【請求項2】 前記粒子が $\text{Li}(\text{MnMe}_z)_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}(\text{CoMe}_z)\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Me}_y)\text{O}_2$ 及び他のリチウム介在及び挿入化合物からなる群から選ばれることを特徴とする、請求項1記載のリチウム混合酸化物粒子。

【請求項3】 前記金属酸化物が $\text{ZnO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 及び $\text{MgO}$ からなる群から選ばれることを特徴とする、請求項1又は2記載のリチウム混合酸化物粒子。

【請求項4】 前記金属酸化物の層の厚さが $0.05-3\mu\text{m}$ であることを特徴とする、請求項1ないし3のいずれか1項に記載のリチウム混合酸化物粒子。

【請求項5】 請求項1ないし4のいずれか1項に記載のリチウム混合酸化物粒子及び慣用の支持材料及び補助剤とから実質的になる陰極。

【請求項6】 粒子を有機溶媒に懸濁させ、この懸濁液を加水分解可能な化合物の溶液及び加水分解液と混合し、次いで被覆された粒子を濾過分離、乾燥、及び所望により焼成することを特徴とする、1以上の金属酸化物で被覆されたりチウム混合酸化物粒子の製造方法。

【請求項7】 前記金属酸化物が $\text{ZnO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 及び $\text{MgO}$ からなる群から選ばれることを特徴とする、請求項6に記載の1以上の金属酸化物で被覆されたりチウム混合酸化物粒子の製造方法。

【請求項8】 前記加水分解液が酸、塩基又は水であることを特徴とする、請求項6に記載の1以上の金属酸化物で被覆されたりチウム混合酸化物粒子の製造方法。

【請求項9】 室温を超える温度において改善された貯蔵寿命及びサイクル安定性を有する陰極の製造用に請求項1ないし4のいずれか1項に記載の被覆さ

れたリチウム混合酸化物粒子を使用すること。

【請求項10】 4V陰極の製造用に請求項1ないし4のいずれか1項に記載の被覆されたリチウム混合酸化物粒子を使用すること。

【請求項11】 電気化学電池、電池、及び2次リチウム電池用の電極中に請求項1ないし4のいずれか1項に記載の被覆されたリチウム混合酸化物粒子を使用すること。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## (技術分野)

本発明は電気化学電池の高温性質を向上させるための、被覆されたリチウム混合酸化物粒子に関する。

## 【0002】

## (背景技術)

再充電可能なリチウム電池に対する需要が大きく、これは将来さらにより増加すると思われる。その理由は高エネルギー密度が達成できるのとこれらの電池が軽量であるためである。これらの電池は携帯電話、携帯ビデオカメラ、ラップトップなどに使用される。

## 【0003】

陽極材料として金属リチウムを使うことは、公知のように、リチウムの溶解と析出の間に樹脂状結晶（デンドライト）が生成するため、電池の不十分なサイクル安定性とかなりの安全リスク（内部の短絡）を招来する（J. Power Sources, 54, (1995) 151）。

## 【0004】

これらの問題は、リチウム金属陽極を、可逆的にリチウムイオンを介在させることができる他の化合物で置き換えることによって解決されている。リチウムイオン電池の機能的原理は、陰極材料と陽極材料の両方ともがリチウムイオンを可逆的に介在させることができる、すなわち充電時はリチウムイオンが陰極から移動し、電解質中を拡散して陽極に介在させられると云う事実に基づいている。放電時は同じプロセスが反対方向に進む。この機能メカニズムのため、これらの電池は「ロッキングチェア」電池又はリチウムイオン電池とも呼ばれる。

## 【0005】

この種電池から得られる電圧は、電極のリチウム介在性能によって決められる。最高の電圧を達成するため、非常に高い電位でリチウムイオンを介在させる陰極材料と、非常に低い電位（対  $\text{Li} / \text{Li}^+$ ）でリチウムイオンを介在させる陽極材料を用いねばならない。これらの要件を満たす陰極材料は、層状構造を有す

る $\text{LiCoO}_2$ 及び $\text{LiNiO}_2$ ならびに三次元立方構造を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ である。これらの化合物は約4V（対 $\text{Li}/\text{Li}^+$ ）の電位でリチウムイオンを放出する。陽極化合物の場合、例えばグラファイトなどの特定の炭素化合物が低電位及び高容量の要件を満たす。

#### 【0006】

1990年代の初めに、ソニーは酸化コバルトリチウム陰極、非水性液体電解質及び炭素陽極からなるリチウムイオン電池を市場に出した（Progr Batteries Solar Cells, 9, (1990), 20）。

#### 【0007】

4V陰極用に、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 及び $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ が検討され、使用されてきた。使用される電解質は導電性塩の他に非プロトン性溶媒を含む混合物である。最も頻繁に用いられる溶媒はエチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）及びエチルメチルカーボネート（EMC）である。全ての系列の電導性塩が検討されているが、 $\text{LiPF}_6$ が殆んど例外なく使用される。使用される陽極は、通例、グラファイトである。

#### 【0008】

この水準の電池の欠点は、高温貯蔵寿命及びサイクル安定性が劣ることである。この理由となるのは、電解質の他に、使用する陰極材料、特にリチウムマンガンスピネル $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ である。

#### 【0009】

しかしながら、リチウムマンガンスピネルは、携帯電池用の陰極として非常に有望な材料である。 $\text{LiNiO}_2$ 及び $\text{LiCoO}_2$ 系の陰極に優る利点は、充電状態での安全性の向上、低毒性ならびに原料の低コストである。

#### 【0010】

上記スピネルの不利な点は、その低容量と不十分な高温貯蔵寿命及びそれに係わる高温での劣ったサイクル安定性である。この理由は、電解質中での2価マンガンの溶解性であると考えられている（Solid State Ionics, 69, (1994), 59; J. Power Source 66, (1997), 129; J. Electrochem. Soc. 144, (1997), 21

78)。スピネル  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  中のマンガンは2つの酸化状態、すなわち3価と4価で存在する。 $\text{LiPF}_6$  含有電解質は常に水を不純物として含んでいる。この水が  $\text{LiPF}_6$  電導性塩と反応して  $\text{LiF}$  及び酸成分、例えば  $\text{HF}$  を生成させる。これらの酸性成分はスピネル中の3価のマンガンと反応して  $\text{Mn}^{2+}$  及び  $\text{Mn}^{4+}$  を生成させる（不均化反応： $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$ ）。この劣化は室温でも起るが、温度の上昇と共に促進される。

高温でスピネルの安定性を増加させる1つの方法は、それをドーピングすることである。例えば、マンガンイオンの一部を他のイオン例えば3価の金属カチオンで置換することができる。Antoniniらは、ガリウム及びクロムをドーピングしたスピネル（例えば  $\text{Li}_{1.02}\text{Ga}_{0.025}\text{Cr}_{0.025}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ ）が、55℃で満足できる貯蔵寿命とサイクル安定性を示すことを報告している（J. Electrochem. Soc., 145, (1998), 2726）。

#### 【0011】

同様な経路がBellcore Inc. の研究者らによって追跡されている。彼らはマンガンの一部をアルミニウムで置換しており、これに加えて酸素イオンの一部をフッ化物イオンで置換している（ $(\text{Li}_{1-x}\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y})\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ ）。このドーピングも同様に55℃におけるサイクル安定性の向上をもたらす（WO 9856057）。

#### 【0012】

他の可能な解決法は、陰極材料の表面を改質することである。米国特許US 5695887は、表面積が減少していると共に、その触媒中心がキレート化剤、例えばアセチルアセトンでの処理により飽和されているスピネル陰極を提案している。このタイプの陰極材料は、55℃で大きく低下した自己放電及び改善された貯蔵寿命を示す。55℃でのサイクル安定性は僅かしか改善されない（Solid State Ionics 104, (1997), 13）。

#### 【0013】

別の可能性は、陰極粒子を例えばホウ酸リチウムガラスのコーティングで被覆することである（Solid State Ionics 104, (1997), 13）。この目的で、スピネルを  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  及び  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  のメタノール溶液中に導

入し、溶媒が完全に蒸発するまで50-80℃で混合物を攪拌する。続いてホウ酸塩への転化を確実にするため、この粉末を600-800℃に加熱する。これにより高温時貯蔵寿命が向上する。しかし、サイクル安定性の改善は認められなかった。

#### 【0014】

国際出願 WO 98/02930において、非ドーブスピネルが水酸化アルカリ金属溶液で処理されている。処理されたスピネルは、続いて付着しているヒドロキシドを対応する炭酸塩に転化させるため、CO<sub>2</sub>雰囲気中で加熱される。この方法で改質されたスピネルは、高温貯蔵寿命の向上と高温におけるサイクル安定性の向上を示す。

#### 【0015】

リチウムイオン電池の各種性質を改善するために電極をコーティングすることが既に何回も記述されてきている。

#### 【0016】

例えば、バインダー及び導電性物質と共に活性物質をコレクター (collector) に塗布することにより、陰極及び／又は陽極が被覆される。続いて被覆物質、バインダー及び／又は溶媒からなるペーストを電極に塗布する。上述の被覆物質は、例えばAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ニッケル、グラファイト、LiF、PVDFなどの導電性であり得る無機及び／又は有機の物質である。このようにして被覆された電極を含むリチウムイオン電池は、高電圧及び高容量、ならびに改良された安全特性を示す (欧州特許EP 836238)。

#### 【0017】

米国特許US 5869208にも極めて類似の方法が用いられている。ここでもまた、最初に電極ペースト (陰極材料: リチウムマンガンスピネル) が製造され、コレクターに塗布される。次に金属酸化物とバインダーでなる保護コーティングが電極に塗布される。使用される金属酸化物の例は酸化アルミニウム、酸化チタンならびに酸化ジルコニウムである。

#### 【0018】

日本特許JP 08236114では、電極は同様に、先ず好ましくはLiN



$\text{Li}_0.5\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ が活性物質として製造され、次いで酸化物層がスパッタリング、真空蒸着又はCVDによって付着される。

#### 【0019】

日本特許JP 09147916において、例えばMgO, CaO, SrO,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 又は $\text{SiO}_2$ などの固体酸化物粒子及びポリマーからなる保護層が、電極を含むコレクター側に着けられる。これにより高電圧と高サイクル安定性が達成される。

#### 【0020】

日本特許JP 09165984ではもう一つの経路が追跡されている。用いられる陰極材料は酸化ホウ素でコーティングされているリチウムマンガンスピネルである。このコーティングはスピネル合成中に生成される。この目的のため、リチウム化合物、マンガン化合物及びホウ素化合物が酸化性雰囲気中で焼成される。この方法で得られる酸化ホウ素でコーティングされたスピネルは、高電圧においてマンガンの溶解を示さない。

#### 【0021】

しかしながら、安全性向上のために日本特許JP 07296847に記載されているように、コーティングは酸化性の物質のみならずポリマーも使用される。

#### 【0022】

日本特許JP 08250120ではサイクル性能の向上のために硫化物、セレン化物ならびにテルル化物でコーティングを行っており、日本特許JP 08264183ではサイクル寿命を向上させるためフッ化物でコーティングを行っている。

#### 【0023】

本発明の目的は、従来技術の欠点を有することなく、高温特に室温を超える温度で貯蔵寿命とサイクル安定性が改善された電極材料を提供することにある。

#### 【0024】

(発明の開示)

本発明の目的は1又は2以上の金属酸化物でコーティングされているリチウム

混合酸化物粒子によって達成される。

#### 【0025】

この発明はまたリチウム混合酸化物粒子をコーティングする方法ならびに電気化学電池、電池及び2次リチウム電池にこれらの粒子を使用することにも関する。

#### 【0026】

本発明は、 $\text{Li}(\text{MnMe}_z)_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}(\text{CoMe}_z)\text{O}_2$ 及び $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Me}_y)\text{O}_2$ からなる群から選ばれる陰極材料としてのドーピングしていない、及び、ドーピングした混合酸化物に関する。但し、上式中、Meは元素周期律表のIIa, IIIa, IVa, IIb, IIIb, IVb, VIb, VIIb及びVIIIのグループからの少なくとも1つの金属カチオンである。特に好適な金属カチオンは銅、銀、ニッケル、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、鉄、コバルト、クロム、チタン及びジルコニウムであり、さらにまたスピネル化合物用にはリチウムである。本発明はまた、特に室温を超える温度で改善された高温特性を有する、4V陰極に好適な他のリチウム介在及び挿入化合物に関し、さらにその製造及び使用、特に電気化学電池における陰極材料としての使用に関する。

#### 【0027】

本発明において、高温（室温を超える温度）での貯蔵寿命とサイクル安定性の向上を達成するため、リチウム混合酸化物粒子は金属酸化物でコーティングされる。

#### 【0028】

（発明を実施するための最良の形態）

好適なコーティング物質は、種々の金属酸化物、特にZr, Al, Zn, Y, Ce, Sn, Ca, Si, Sr, Mg及びTiの酸化物又は混合酸化物及びこれらの混合物、例えば $\text{ZnO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 及び $\text{MgO}$ である。

#### 【0029】

前記金属酸化物でのコーティングにより電解質と電極材料との望ましくない反

応が大きく抑制できることが認められた。

#### 【0030】

驚いたことに、リチウム混合酸化物粒子のコーティングがそれからつくった陰極の高温サイクル安定性に著しい向上をもたらすことがわかった。これによりコーティングした陰極材料のサイクル当りの容量損失がコーティングしていない陰極材料に較べると殆んど半分になる。

#### 【0031】

加うるに、室温を超える温度での貯蔵寿命の改善が認められた。金属酸化物でコーティングされたスピネルは、マンガンの溶解が著しく減少した。

#### 【0032】

さらに、個々の粒子のコーティングの方が電極バンド (electrode band) のコーティングよりもかなりの利点を有することがわかった。電極材料の損傷の場合、コーティングしたバンドでは電解質が活性物質の大部分を攻撃するが、個々の粒子のコーティングの場合はこれらの望ましくない反応は極く局部的に止まる。

#### 【0033】

上述のコーティング方法により  $0.03 - 5 \mu\text{m}$  の層の厚さが達成できる。好ましい層の厚さは  $0.05 - 3 \mu\text{m}$  である。リチウム混合酸化物粒子は1以上のコーティング層を有することができる。

#### 【0034】

コーティングしたリチウム混合酸化物粒子は、通常の支持材料及び補助剤を使用してリチウムイオン電池用の4V陰極に置き換えることができる。

#### 【0035】

加うるに、コーティングは供給者によって実施される。このことは電池メーカーがコーティングに必要なプロセス変更を行う必要がないことを意味している。

#### 【0036】

材料のコーティングにより、安全面での改善も期待できる。

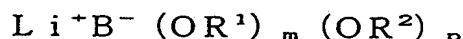
#### 【0037】

無機物質による陰極材料のコーティングは、電極材料と電解質との望ましくない反応を大いに抑制するので、高温での貯蔵寿命とサイクル安定性の向上が可能

となる。

### 【0038】

本発明にしたがう陰極材料は、慣用の電解質を有する2次リチウムイオン電池に用いることができる。好適な電解質の例は $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ および $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、及びこれらの混合物からなる群から選ばれる導電性の塩を有するものである。電解質はまた水の含有量を減らすため有機イソシアネートを含むことができる（ドイツ特許 DE 199 44 603）。また電解質は添加物として有機アルカリ金属塩を含んでもよい（ドイツ特許 DE 199 10 968）。好適なアルカリ金属塩は下記一般式のアルカリ金属ホウ酸塩である：



[上式中、m及びpは0, 1, 2, 3, 又は4であって、 $m+p=4$ であり、 $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ は同一か又は異っており、場合により単結合又は二重結合を介して互いに直接に結合し、

各場合、個々に又は一緒になって、芳香族又は脂肪族のカルボン酸、ジカルボン酸又はスルホン酸ラジカルであり、又は

各場合、個々に又は一緒になって、未置換又はA又はHalによってモノないしテトラ置換されてもよいフェニル、ナフチル、アントラセニル及びフェナントレニルからなる群からの芳香族環であり、又は

各場合、個々に又は一緒になって、未置換又はA又はHalによってモノないしトリ置換されてもよいピリジル、ピラジル及びビピリジルからなる群からのヘテロ環式芳香族環であり、又は

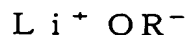
各場合、個々に又は一緒になって、未置換又はA又はHalによってモノないしテトラ置換されてもよい芳香族ヒドロキシカルボン酸及び芳香族ヒドロキシスルホン酸からなる群からの芳香族ヒドロキシ酸であり、そして

HalはF, Cl又はBrであり、

Aはモノないしトリハロゲン化されてもよい1-6の炭素原子を有するアルキルである。]

### 【0039】

同様に好適なのは下記一般式のアルカリ金属アルコキシドである：



[上式中、Rは

芳香族又は脂肪族のカルボン酸、ジカルボン酸又はスルホン酸のラジカルであり、又は

未置換又はA又はH a 1によってモノないしテトラ置換されてもよいフェニル、ナフチル、アントラセニル及びフェナントレニルからなる群からの芳香族環であり、又は

未置換又はA又はH a 1によってモノないしトリ置換されてもよいピリジル、ピラジル及びビピリジルからなる群からのヘテロ環式芳香族環であり、又は

未置換又はA又はH a 1によってモノないしテトラ置換できる芳香族ヒドロキシカルボン酸及び芳香族ヒドロキシスルホン酸からなる群からの芳香族ヒドロキシ酸であり、そして

H a 1はF、Cl又はBrであり、

Aはモノないしトリハロゲン化されてもよい炭素数1－6のアルキルである。]

#### 【0040】

次の方法 (DE 199 32 317)：

a) 適当な溶媒中の3－，4－，5－，又は6－置換フェノールにクロロスルホン酸を加え、

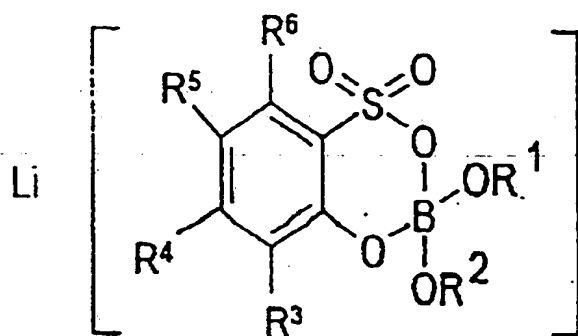
b) a) からの中間体をクロロトリメチルシランと反応させ、得られた生成物を濾過後、分留にかけ、

c) b) からの中間体を適宜の溶媒中でリチウムテトラメトキシボレート (1－) と反応させ、次いで最終生成物を単離する。

によって製造される下記式のリチウム錯塩が電解質中に存在してもよい。

#### 【0041】

【化1】



[式中、

$R^1$ 及び $R^2$ は同じであっても異っていてもよく、場合によっては単結合又は二重結合を介して互いに直接に結合し、

各場合、個々に又は一緒になって、未置換又はアルキル ( $C_1-C_6$ )、アルコキシ ( $C_1-C_6$ ) 又はハロゲン (F, Cl 又は Br) によってモノないしヘキサ置換されてもよいフェニル、ナフチル、アントラセニル及びフェナントレニルからなる群からの芳香族環であり、又は

各場合、個々に又は一緒になって、未置換又はアルキル ( $C_1-C_6$ )、アルコキシ ( $C_1-C_6$ ) 又はハロゲン (F, Cl 又は Br) によってモノないしテトラ置換されてもよいピリジル、ピラジル及びピリミジルからなる群からのヘテロ環式芳香族環であり、又は

各場合、個々に又は一緒に、未置換又はアルキル ( $C_1-C_6$ )、アルコキシ ( $C_1-C_6$ ) 又はハロゲン (F, Cl 又は Br) によってモノーからテトラー置換できるヒドロキシベンゾカルボキシル、ヒドロキシナフタレンカルボキシル、ヒドロキシベンゾスルホンル及びヒドロキシナフタレンスルホンルからなる群からの芳香族環であり、

$R^3-R^6$ は、各場合、個々に又は対になって、場合によっては、単結合又は二重結合を介して互いに直接に結合しており、次の意味を有する：

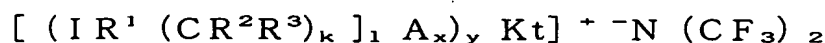
1. アルキル ( $C_1-C_6$ )、アルコキシ ( $C_1-C_6$ ) 又はハロゲン (F, Cl 又は Br) ；
2. 未置換又はアルキル ( $C_1-C_6$ )、アルコキシ ( $C_1-C_6$ ) 又はハロゲン (F, Cl 又は Br) によってモノないしヘキサ置換されてもよいフェニル、ナ

フチル、アントラセニル及びフェナントレニル；

未置換又はアルキル ( $C_1-C_6$ )、アルコキシ ( $C_1-C_6$ ) 又はハロゲン (F, Cl又はBr) によってモノないしテトラ置換されてもよいピリジル、ピラジル及びピリミジル； からの群からの芳香族環。】。

# 【0042】

電解質はまた下記式の化合物を含んでいてもよい (DE 199 41 56 6)：



〔式中、

KtはN, P, As, Sb, S又はSeであり、

AはN, P, P(O), O, S, S(O), SO<sub>2</sub>, As, As(O), Sb又はSb(O)であり、

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は同一か又は異っており、それぞれH, ハロゲン, 置換及び／又は未置換アルキルC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>、1-18の炭素原子及び1つ以上の二重結合を有する置換及び／又は未置換アルケニル、1-18の炭素原子数及び1つ以上の三重結合を有する置換及び／又は未置換アルキニル、置換及び／又は未置換シクロアルキルC<sub>m</sub>H<sub>2m-1</sub>、モノー又はポリー置換及び／又は未置換フェニル、置換及び／又は未置換ヘテロアリールであり、

AはR<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>及び／又はR<sup>3</sup>の種々の位置に含まれることができ、

Ktは環式又はヘテロ環式環の中に含まれることができ、

Ktに結合する基は同一でも異っていてもよく、

ここで

$$n = 1 - 18$$

$$m = 3 - 7$$

$$k = 0 \text{ 又は } 1 - 6$$

$$l = 1 \text{ 又は } 2 \text{ (} x = 1 \text{ の場合)}$$

$$= 1 \text{ (} x = 0 \text{ の場合)}$$

$$x = 0 \text{ 又は } 1$$

$$y = 1 - 4 \quad \text{である。}]。$$

## 【0043】

これらの化合物の製造方法は、下記一般式：



[式中、 $D^+$ はアルカリ金属からなる群から選ばれる。]

のアルカリ金属塩を極性有機溶媒中で下記一般式：



[式中、 $Kt$ 、 $A$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $k$ 、 $l$ 、 $x$ 及び $y$ は前記定義と同じであり、 $E^{-}$ は $F^{-}$ 、 $Cl^{-}$ 、 $Br^{-}$ 、 $I^{-}$ 、 $BF_4^{-}$ 、 $ClO_4^{-}$ 、 $AsF_6^{-}$ 、 $SbF_6^{-}$ 又は $PF_6^{-}$ である。]。

の塩と反応させることを特徴とする。

## 【0044】

しかしながら、部分フッ素化又は完全フッ素化したフッ化アルキルスルホニルを有機溶媒中のジメチルアミンと反応させて製造した下記一般式の化合物 (DE 199 53 638)：



[式中、 $X$ は $H$ 、 $F$ 、 $Cl$ 、 $C_nF_{2n+1}$ 、 $C_nF_{2n-1}$ 又は $(SO_2)_k N(CR^1R^2R^3)_2$ であり、

$Y$ は $H$ 、 $F$ 又は $Cl$ であり、

$Z$ は $H$ 、 $F$ 又は $Cl$ であり、

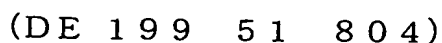
$R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は $H$ 及び／又はアルキル、フルオロアルキル又はシクロアルキルであり、

$m$ は0-9であって、 $X=H$ の場合は $m \neq 0$ であり、

$n$ は1-9であり、

$k$ は $m=0$ なら0、 $m=1-9$ なら1である]。

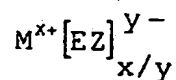
及び該当するホウ素又はりんのリンス酸／溶媒付加物をリチウム又はテトラアルキルアンモニウムイミド、メタニド又はトリフラートと反応させることにより製造される次の一般式の錯塩：



## 【0045】



## 【化2】



を含む電解質も使用できる。

[但し上式中、x及びyは1, 2, 3, 4, 5又は6であり、

M<sup>x+</sup>は金属イオンであり、

EはBR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, AlR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, PR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>R<sup>5</sup>, AsR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>R<sup>5</sup>及びVR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>R<sup>5</sup>からなる群から選ばれるルイス酸であり、

R<sup>1</sup>—R<sup>5</sup>は同一か又は異って、場合によっては単結合又は二重結合を介して互いに直接に結合しており、

各場合、個々に又は一緒に次の意味を有する：

- ・ ハロゲン (F, Cl又はBr)、
- ・ F, Cl又はBrによって部分的又は完全に置換されてもよいアルキル又はアルコキシラジカル (C<sub>1</sub>—C<sub>8</sub>)、
- ・ 未置換又はアルキル (C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>) 又はF, Cl又はBrによってモノないしヘキサ置換されてもよいフェニル、ナフチル、アントラセニル及びフェナントレニルからなる群からの、場合により酸素を介して結合する芳香族環、
- ・ 未置換又はアルキル (C<sub>1</sub>—C<sub>8</sub>) 又はF, Cl又はBrによってモノないしテトラ置換されてもよいピリジル、ピラジル及びピリミジルからなる群からの、場合により酸素を介して結合する芳香族ヘテロ環式環；

ZはOR<sup>6</sup>, NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>, CR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>, OSO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>, N(SO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>)(SO<sub>2</sub>R<sup>7</sup>), C(SO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>)(SO<sub>2</sub>R<sup>7</sup>)(SO<sub>2</sub>R<sup>8</sup>) 又はOCOR<sup>6</sup>であり、ここでR<sup>6</sup>—R<sup>8</sup>は同じか又は異っており、場合により単結合又は二重結合を介して互いに直接に結合しており、

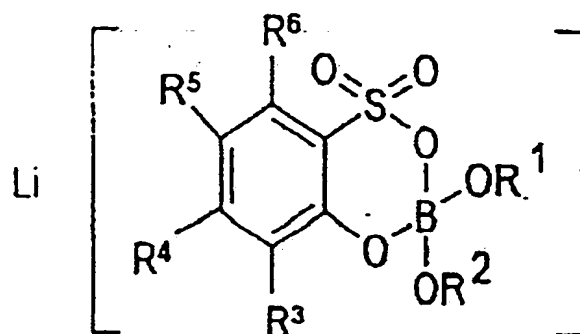
各場合、個々に又は一緒になって水素又はR<sup>1</sup>—R<sup>5</sup>に定義したものと同一である。】。

## 【0046】

下記一般式のホウ酸塩 (DE 199 59 722) も存在してよい。

【0047】

【化3】



〔式中、Mは金属イオン又はテトラアルキルアンモニウムであり、  
x及びyは1, 2, 3, 4, 5又は6であり、  
R<sup>1</sup>—R<sup>4</sup>は同一又は異っていて、場合により単結合又は二重結合を介して互いに  
直接結合しているアルコキシ又はカルボキシルラジカル (C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>) である。〕

これらのホウ酸塩は、テトラアルコキシホウ酸リチウム又はリチウムアルコキシ  
ドとホウ酸塩との1 : 1混合物を、非プロトン性溶媒中で適当なヒドロキシ又は  
カルボキシル化合物と2 : 1又は4 : 1の比で反応させて製造される。

【0048】

本発明の一般的な例を以下に説明する。

陰極材料をコーティングする方法：

4V陰極材料、特に層構造を有する材料（例えばLi (CoMe<sub>z</sub>) O<sub>2</sub>又はLi  
i (Ni<sub>1-x-y</sub>Co<sub>x</sub>Me<sub>y</sub>) O<sub>2</sub>) 及びスピネル (Li (MnMe<sub>z</sub>) <sub>2</sub>O<sub>4</sub>) を例  
えばアルコール、アルデヒド、ハロゲン化物又はケトンなどの極性の有機溶媒中  
に、またスピネルを水中に懸濁させて反応容器に導入する。この材料はまた例え  
ばシクロアルカン又は芳香族化合物などの非極性の有機溶媒中に懸濁させること  
もできる。反応容器は加熱することができ、攪拌器を備えている。溶媒の沸点に  
応じて反応容器を10—100℃の温度に加温する。

【0049】

好適なコーティング溶液は、有機溶媒又は水に溶解するジルコニウム、アルミ

ニウム、亜鉛、イットリウム、セリウム、錫、カルシウム、シリコン、ストロンチウム及びマグネシウムなどの塩及びこれらの混合物からなる群から選ばれる可溶性の金属塩である。好適な加水分解溶液は、コーティング溶液に使用した溶媒に対応する酸、塩基又は水である。

#### 【0050】

コーティング液と加水分解液を計量して徐々に入れる。計量する量と割合は所望の層厚さと用いる金属塩によって変る。加水分解反応を定量的に進行させるため加水分解液を過剰に加える。

#### 【0051】

反応が完結したら、溶液を濾過して得られた粉末を乾燥する。金属酸化物への転化を完全にするため、乾燥した粉末を次いで焼成しなければならない。粉末を400℃-1000℃、好ましくは700-850℃に加熱してこの温度に10分-5時間、好ましくは20-60分保持する。

#### 【0052】

粒子には1回以上のコーティングを行うことができる。所望により、最初のコーティングをある金属酸化物で行い、次のコーティングは別の金属の酸化物で行うことができる。

#### 【0053】

以下の実施例は本発明を詳細に例示しようとするものであるが限定を意味するものではない。

#### 【0054】

(実施例)

#### 【0055】

##### 実施例1

陰極材料を $ZrO_2$ でコーティングする方法：

100gのリチウムマンガンスピネル (MerckのSP30 Selectipur：登録商標) と500mlのエタノール (溶媒として働く) を2リットルフラスコ中に導入する。このフラスコは水浴中に浸され攪拌器が備えられている。水浴は40℃に加熱される。

使用するコーティング溶液はエタノール（521.8ml）中にテトラプロピルオルソジルコネート（26.58g）を溶解させたものである。使用する加水分解液は水（14.66g）である。この両液を計量して徐々に装入する。ジルコニウムプロピレートの添加は約6.5時間後に完了する。加水分解反応も同様に定量的に進行させるため、水（36.4g）を加水分解後さらに16.2時間にわたって加える。

反応が完結したらエタノール性の溶液を濾過して得られた粉末を約100℃で乾燥させる。ZrO<sub>2</sub>に完全転化させるため、次いで乾燥粉末を焼成する必要がある。それ故、乾燥後粉末を800℃に加熱し、この温度に30分間保持する。

#### 【0056】

#### 実施例2

高温での貯蔵テスト：

市販のスピネル陰極粉末（MerckのSP30及びSP35 Selectipur：登録商標）を使用する。未処理のSP30及びZrO<sub>2</sub>をコーティングしたSP30のサンプル（約3g）を、各々の場合1リットルのアルミニウムボトルに導入し、30mlの電解質を加える（MerckのLP600 Selectipur：登録商標；EC：DEC：PC 2：1：3，1M LiPF<sub>6</sub>）。続いてアルミニウムボトルをガスタイトに密閉する。これらの調製はすべてアルゴンを流したグローブボックス（glove box：手袋つきボックス）中で行う。このようにして調製したボトルは次いでロックを介してグローブボックスから移されて乾燥棚に80℃で6日間又は13日間貯蔵される。貯蔵テストが終わったらアルミニウムボトルを室温まで冷却し、ロックを介してグローブボックスに再度導入してこの中で開く。電解液を濾過し、電解液中に溶解したマンガン量をICP-OESにより定量的に測定する。

表1はコーティングしていないリチウムマンガンスピネルとコーティングしたリチウムマンガンスピネルについての分析結果を比較したものである。

#### 【表1】

表1： マンガン測定の結果

	コーティングしていない SP30	ZrO <sub>2</sub> でコーティング したSP30
室温, 15日間	5 ppm	3 ppm
80℃, 6日間	220 ppm	100 ppm
80℃, 13日間	460 ppm	140 ppm

コーティングしていないスピネルの場合のマンガンの溶解は非常に著しく、かつ時間とともにさらに増加する。これとは対照的にコーティングしたスピネルの場合には、マンガンの溶解が絶対量でも貯蔵時間の函数としてでも著しく減少している。金属酸化物コーティングによる高温貯蔵寿命の著しい向上は、これらの陰極材料について明白である。

【0057】

### 実施例3

高温におけるサイクリング：

実施例1に説明したようにして製造したコーティングした陰極粉末、及び比較として、コーティングしていない材料（MerckのSP30 Selectipur：登録商標）を60℃においてサイクルさせる。

電極を製造するため、陰極粉末を伝導性ブラック（conductive black）15%及びPVDF（バインダー物質）5%とよく混合する。この方法で調製したペーストをコレクターの役をするアルミニウムメッシュに塗布し、アルゴン雰囲気及び減圧下において175℃で一夜乾燥させる。乾燥した電極をアルゴンを流したグローブボックス中にロックを介して導入して測定電池に取り付ける。カウンタ－電極及び参照電極はリチウム金属である。使用する電解質はMerckのLP50 Selectipur：登録商標（EC：EMCが重量%で50：50，1M LiPF<sub>6</sub>）である。電極及び電解質を有する測定電池をガスタイトに密閉されているスチールコンテナ中に入れる。このようにして作った電池をグローブボックスからロックを通して移動させ、60℃にセットした気象制御室に入れ

る。測定電池をポテンシオスタット／ガルバノスタットに接続後、電極をサイクルさせる（充電5時間、放電5時間）。

結果は、コーティングしていないスピネルのサイクル安定性がコーティングしたスピネルのそれよりも低いということである。

#### 【0058】

最初の5サイクルで陰極と陽極上に例えば薄膜の生成などの不可逆反応が起り、これらが計算用に使用できないことを意味している。コーティングしていないスピネルの1サイクル当りの容量損失はこのとき0.78mAh/gであり、一方 $ZrO_2$ でコーティングしたスピネルは1サイクル当り0.45mAh/gを損失するに過ぎない。これは1サイクル当りの容量損失をほぼ半分にするものである。このことは陰極粉末の高温サイクル安定性が酸化物でコーティングすることによって著しく向上することを示す。

【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成13年4月4日(2001.4.4)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒子が $\text{Li}(\text{MnMe}_z)_2\text{O}_4$ 及び他のリチウム介在及び挿入化合物からなる群から選ばれること、及び該粒子が $\text{ZnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ 及び $\text{MgO}$ からなる群から選ばれる金属酸化物で一層又は多層に被覆されていることを特徴とする、リチウム混合酸化物粒子。

【請求項2】 前記金属酸化物の層の厚さが $0.05-3\mu\text{m}$ であることを特徴とする、請求項1に記載のリチウム混合酸化物粒子。

【請求項3】 請求項1又は2に記載のリチウム混合酸化物粒子と慣用の支持材料及び補助剤とから実質的になる陰極。

【請求項4】 粒子を有機溶媒中に懸濁させ、この懸濁液を加水分解可能な金属化合物の溶液ならびに加水分解溶液と混合し、次いで被覆された粒子を濾過分離、乾燥及び所望により焼成することを特徴とする、請求項1記載の1以上の金属酸化物で被覆されたリチウム混合酸化物粒子の製造方法。

【請求項5】 前記金属酸化物が $\text{ZnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ 及び $\text{MgO}$ からなる群から選ばれることを特徴とする、請求項5に記載の1以上の金属酸化物で被覆されたリチウム混合酸化物粒子の製造方法。

【請求項6】 前記加水分解液が酸、塩基又は水であることを特徴とする、請求項5記載の1以上の金属酸化物で被覆されたリチウム混合酸化物粒子の製造方法。

【請求項7】 室温を超える温度において改善された貯蔵寿命ならびにサイ

クル安定性を有する陰極の製造用に、請求項1ないし3のいずれか1項に記載の被覆されたりチウム混合酸化物粒子を使用すること。

【請求項8】 4V陰極の製造用に、請求項1ないし3のいずれか1項に記載の被覆されたりチウム混合酸化物粒子を使用すること。

【請求項9】 電気化学電池、電池及び2次リチウム電池用の電極中に、請求項1ないし3のいずれか1項に記載の被覆されたりチウム混合酸化物粒子を使用すること。



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.  
PCT/EP 00/03682

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7	H01M4/50	H01M4/52 H01M4/62 H01M10/40
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 7 H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
EP0-Internal, PAJ, NPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 49136 A (WESTAIM TECHNOLOGIES INC) 24 December 1997 (1997-12-24)	1-3, 5, 9-11
Y	page 5, line 6 -page 7, line 10 claims; examples	6-8
X	EP 0 511 632 A (SONY CORP) 4 November 1992 (1992-11-04)	1, 2, 5, 6, 8-11
Y	page 3, line 23 -page 4, line 1 page 6, line 27 -page 7, line 21 claims 2, 3	7
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 01, 31 January 1997 (1997-01-31)	1-3, 5, 9-11
Y	& JP 08 236114 A (SANYO ELECTRIC CO. LTD), 13 September 1996 (1996-09-13) cited in the application abstract	6-8
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
18 August 2000		12/09/2000
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax (+31-70) 340-3018		Authorized officer  Engl. H

Form PCT/ISA/210 (second sheet) July 1992

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP 00/03682

## C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	EP 0 997 956 A (TODA KOGYO CORP.) 3 May 2000 (2000-05-03) examples 13-15 table 3 claims 8,9	1-5,9-11
A	AMATUCCI G G ET AL: "Surface treatments of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{-xO}_4$ spinels for improved elevated temperature performance" SOLID STATE IONICS, NL, NORTH HOLLAND PUB. COMPANY, AMSTERDAM, vol. 104, no. 1-2, 1 December 1997 (1997-12-01), pages 13-25, XP004126247 ISSN: 0167-2738 cited in the application Abschnitt 3.1. "Lithium borate coatings"	1-5,9-11
A	EP 0 789 410 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 13 August 1997 (1997-08-13) column 10, line 56 -column 11, line 36	1-5,9-11

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern: al Application No

PCT/EP 00/03682

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9749136	A	24-12-1997	AU 2947597 A CA 2257985 A EP 0907975 A	07-01-1998 24-12-1997 14-04-1999
EP 0511632	A	04-11-1992	JP 4329267 A JP 5013082 A DE 69223174 D DE 69223174 T	18-11-1992 22-01-1993 02-01-1998 18-06-1998
JP 08236114	A	13-09-1996	NONE	
EP 0997956	A	03-05-2000	JP 2000128540 A JP 2000169152 A	09-05-2000 20-06-2000
EP 0789410	A	13-08-1997	JP 9213321 A JP 9213322 A JP 9245785 A DE 69701411 D DE 69701411 T US 5744266 A US 5928714 A	15-08-1997 15-08-1997 19-09-1997 20-04-2000 06-07-2000 28-04-1998 27-07-1999

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 M	4/58	H 0 1 M	4/58
	4/62		4/62
	10/40		10/40

Z

Z

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, L, R, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(71) 出願人 Frankfurter Str. 250,  
D-64293 Darmstadt, Federal Republic of Germany

(72) 発明者 オーステン、 リューディガ  
ドイツ連邦共和国 デー-64331 ヴァイ  
テルシュタット リードバーンシュトラ  
ーセ 75

(72) 発明者 ハイデル、 ウド  
ドイツ連邦共和国 デー-64560 リード  
シュタット ラーゲルシュトラ  
ーセ 37ア  
ー

(72) 発明者 クューナ、 アンドレアス  
ドイツ連邦共和国 デー-64289 ダルム  
シュタット パークハウスシュトラ  
ーセ 22

(72) 発明者 ロッツ、 ナターシャ  
ドイツ連邦共和国 デー-64390 エルツ  
ハウゼン ヴィクホイゼル シュトラ  
ーセ 12ア  
ー

(72) 発明者 アマン、 アンヤ  
ドイツ連邦共和国 デー-64395 ブレン  
スバッハ エルバッハ シュトラ  
ーセ 28

(72)発明者 ニーマーン、 マーリース

ドイツ連邦共和国 デー-64347 グリー

スハイム サンドガーセ 98アー

Fターム(参考) 4G048 AA04 AA05 AB02 AB06 AC06

AD03 AE05

5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL06 AM03

AM05 AM07 CJ02 CJ08 CJ12

DJ08 DJ16 EJ05 HJ04

5H050 AA07 AA10 BA17 CA08 CA09

CA14 DA02 DA09 EA12 FA17

FA18 GA02 GA10 GA12 GA14

HA04

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**